

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/075371 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C03C 23/00**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050036

(22) Date de dépôt international :
21 janvier 2005 (21.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0400787 28 janvier 2004 (28.01.2004) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **NADAUD,**
Nicolas [FR/FR]; 63, avenue Pasteur, F-94250 Gentilly
(FR). **MATTMAN, Eric** [FR/FR]; 20, rue Oudry, F-75013
Paris (FR). **ROUSSEAU, Jean-Paul** [FR/FR]; 26, rue
de l'Est, F-92100 Boulogne (FR). **LOERGEN, Marcus**
[DE/—]; An Speenbruch 15, 52134 Herzogenrath (DE).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR CLEANING A SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE NETTOYAGE D'UN SUBSTRAT

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for continuous vacuum cleaning of a substrate, characterized in that it consists in:
selecting a species with low spray performance and chemically active against fouling; generating, by means of at least one linear
ionic source, a plasma from a gas mixture mainly comprising the species with low spray performance, in particular based on oxygen;
subjecting at least one surface portion of said substrate to said plasma so that the ionized species removes at least partly by chemical
reaction the fouling possibly absorbed or located at said surface portion.

(57) **Abrégé :** Procédé de nettoyage sous vide d'un substrat en continu, caractérisé en ce que : on choisit une espèce à faible ren-
dement de pulvérisation et chimiquement active à l'égard des salissures ; on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire,
un plasma à partir d'un mélange gazeux comprenant majoritairement l'espèce à faible rendement de pulvérisation, notamment à base
d'oxygène ; on soumet au moins une portion de surface dudit substrat audit plasma afin que ladite espèce ionisée élimine au moins
partiellement par réaction chimique les salissures éventuellement absorbées ou situées au niveau de ladite portion de surface.

WO 2005/075371 A1

PROCEDE DE NETTOYAGE D'UN SUBSTRAT

La présente invention est relative à un procédé de nettoyage d'un
5 substrat. Elle vise plus particulièrement les procédés de nettoyage destinés à
être intégrés au sein d'installation pour le dépôt de couches fonctionnant sous
vide, ces installations ayant une taille industrielle (substrat dont la dimension
perpendiculaire au sens de déplacement est supérieure à 1,5 m, voire de 2 m).
Elle vise également les substrats ainsi nettoyés et revêtus d'un empilement de
10 couches de différentes fonctionnalités (contrôle solaire, bas-émissifs, blindage
électromagnétique, chauffant, hydrophile, hydrophobe, photocatalytique),
couches modifiant le niveau de réflexion dans le visible (couches anti-reflet ou
miroir) incorporant un système actif (électrochromes, électroluminescentes,
photovoltaïques).

15 Classiquement, les procédés de nettoyage connus au sein des installations
de dépôt de couches minces sur des substrats notamment verriers,
classiquement une ligne de dépôt de pulvérisation cathodique, mettent en
œuvre des techniques de lavage, brossage, rinçage du substrat au sein de
machines à laver conçues spécifiquement pour cette application.

20 Les substrats sont déstockés d'un chevalet de stockage par un dispositif
approprié (un robot de manutention pourvus de d'organes de préhension
(ventouses)) et sont positionnés sur un train de rouleaux de convoyage qui les
acheminent dans une enceinte, positionnée en amont de l'enceinte de dépôt
proprement dite, au sein de laquelle les substrats subissent, occasionnellement,
25 plusieurs cycles de lavage, brossage, rinçage, séchage, chacun de ces cycles se
différenciant des autres par notamment un choix particulier de qualité de
brosses, d'eau, de tensio-actifs, de temps de cycle, l'ensemble de ces cycles est
destiné à rendre la surface du substrat la plus propre possible, la plus exempte
de salissures d'origine diverse.

30 Néanmoins, malgré le plus grand soin apporté dans la mise en œuvre de
ce procédé de nettoyage, celui-ci est encore perfectible dans un souci constant
d'amélioration de la qualité du nettoyage à petite échelle, visant à la diminution
des défauts qui entraînent une mise au rebut du substrat, postérieurement au

dépôt des couches, et antérieurement ou postérieurement à un éventuel traitement thermique de trempe, ou de bombage, pliage.

En effet, ces défauts résiduels ont plusieurs origines :

- 5 - (i) des traces de ventouses (résidus de silicone ou de néoprène suivant le matériau de la ventouse), des traces d'huile de découpe, des salissures diverses, notamment d'origine organique, des poussières, des résidus de SO_2 , de zinc (SO_2 et Zn proviennent des traitements de protection du verre en fin de ligne float), des traces de gants (en particulier pour les mesures fixes), les résidus de lucite, les résidus organiques ou
10 inorganiques tels que ceux déposés sur le verre pour protéger la surface du verre contre les irisations (le citrate de zinc par exemple),
- (ii) le séchage accidentel de l'eau de rinçage de la machine à laver et/ou des tensio-actifs (notamment cationiques) adsorbés sur la surface du verre (en cas d'utilisation dans la machine à laver).

15 Dans le cas (i), les résidus dont les tailles varient de quelques nanomètres à plusieurs microns en épaisseur sont invisibles sur le verre mais sont révélés par le dépôt ultérieur d'un empilement de couche mince dont l'épaisseur totale reste très inférieure à l'épaisseur moyenne d'une salissure. Ce résidu provoque notamment une mauvaise adhésion de la couche au niveau du défaut, ce qui
20 entraîne une délamination de la couche, exposant ainsi la partie périphérique du défaut à la corrosion par l'atmosphère (notamment dans le cas des couches à l'argent). C'est aussi particulièrement vrai pour les couches devant subir un traitement thermique car les résidus soit s'oxydent (cas des salissures purement organiques) soit diffusent dans la couche (cas des salissures partiellement
25 inorganiques), ce qui entraîne une corrosion rédhibitoire de l'empilement par démouillage de l'argent ou par délamination des couches diélectriques.

Principale conséquence, le substrat est mis au rebut car le défaut présente une taille supérieure à la taille critique acceptable.

 Dans le cas (ii), les résidus de type précipitation de sels minéraux
30 résultant du séchage d'une goutte présentant une conductivité importante, la présence d'une quantité importante de molécules organiques ou d'eau adsorbée en surface du verre provoquent notamment pour les couches devant subir un traitement thermique des défauts de type flou ou points de corrosion qui sont

rédhibitoires notamment après le traitement thermique. Là encore, le substrat et son empilement sont détruits.

Ce phénomène de présence de molécules adsorbées en surface du substrat étant d'autant plus critique que la vitesse de passage du substrat est élevée. En effet, cette vitesse de surface de verre par unité de temps peut atteindre, voire dépasser les 5 m/min, d'où des quantités de molécules adsorbées entrant dans la ligne importantes, avec une pression partielle potentielle des molécules également importante. Sous l'effet du procédé de dépôt, ces molécules vont être libérées au sein de l'installation. Ainsi, dans le cas d'adsorption d'eau (qui est le cas le plus fréquent), il est notoirement connu que les molécules de vapeur d'eau sont très difficiles à éliminer via un système de pompage. Une pression partielle d'eau trop importante entraîne des modifications incontrôlables des couches et des conditions de dépôt (variation du rendement de pulvérisation, manque d'adhérence des couches entre-elles, modification des indices de réfraction etc...).

Afin de remédier aux inconvénients des techniques traditionnelles de lavage, on a mis au point des techniques de nettoyage sous vide des substrats.

Ainsi, on connaît notamment par le document US 6 002208 (Keem et Maishev) un procédé de nettoyage et/ou de décapage d'un substrat à l'aide d'une source ionique linéaire. Ce document enseigne le fait qu'il est possible d'ôter sur la largeur du substrat une épaisseur significative de l'épaisseur du substrat, celle-ci étant pulvérisée par un dispositif de type source ionique linéaire sous pression réduite (quelques mtorr) en utilisant comme gaz vecteur de l'argon. La mise en œuvre de ce procédé présente trois inconvénients majeurs :

(i) l'utilisation d'argon, qui est connu pour être un gaz de pulvérisation très efficace en terme de rendement, va provoquer une érosion non désirée de la cathode de la source ionique (généralement contenant au moins partiellement du fer). Le contaminant ainsi produit va être pulvérisé sur la surface du substrat et va venir ajouter une pollution supplémentaire avant dépôt. Le dépôt étant principalement métallique, il va incomplètement mouiller la surface du substrat et donc se regrouper sous la forme de nodules. Ces nodules peuvent provoquer

des défauts dans les empilements de couches minces, notamment après traitement thermique et entraîner également une usure prématurée de la cathode, et donc des variations dans les conditions d'utilisation de cette dernière.

- 5 (ii) La pulvérisation d'une quantité importante de matériaux issus du substrat va provoquer l'apparition d'une couche de ces matériaux sur l'ensemble de l'environnement de la source ionique. Dans le cas du verre, cette couche de redéposition est isolante, elle constitue une barrière entre le plasma et les parois reliées à la masse électrique, ce qui provoque l'apparition d'une charge d'espace (y compris sur la source) pouvant entraîner des instabilités électriques dommageables pour la stabilité du procédé et la pérennité des équipements (coûts de maintenance élevés).
- 10 (iii) La pulvérisation d'une certaine épaisseur du matériau formant le substrat va modifier la composition chimique de l'extrême surface du substrat. Il est connu que les différents constituants d'un substrat en verre float (Si, Na, Ca, O, Mg...) présentent des coefficients de pulvérisation différents. Ainsi, il a été montré que le bombardement du verre par un faisceau d'argon à haute énergie
- 15 (> 1 keV) augmente la concentration superficielle en calcium et notamment celle de l'oxyde de calcium, ce dernier disposant d'une vitesse de pulvérisation beaucoup plus lente par rapport à celle du Si. Il est également connu que l'enrichissement en alcalino-terreux est à proscrire pour la qualité optique des couches, notamment après trempe.
- 20
- 25

Pour remédier à ce problème d'élimination des molécules d'eau au sein de la ligne de production, il est connu que la désorption de la vapeur d'eau du substrat (par exemple en verre) peut être réalisée par une technique de chauffage du substrat sous vide. Cette technique est longue (plusieurs minutes suivant la température du substrat) et est difficile à mettre en œuvre sous vide (grande feuille de verre, verre en mouvement, transfert thermique réduit au rayonnement).

30

En outre, on connaît des procédés de nettoyage « chimique » par utilisation de radicaux d'oxygène générés par O₃ ou un plasma radio-fréquence

contenant de l'oxygène. Ces procédés sont efficaces contre les salissures au moins partiellement organiques (par oxydation) et évitent les désagréments précédemment cités mais ne permettent pas d'éliminer les salissures non organiques et ne peuvent pas traiter des substrats de taille de celle de verres ou substrats architecturaux . En général, ces procédés de nettoyage à l'aide de radicaux d'oxygène sont cantonnés à des étapes de nettoyage par stérilisation et sont généralement mis en œuvre dans des procédés discontinus.

La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des procédés précédemment mentionnés en proposant un procédé continu de nettoyage d'un substrat, notamment verrier, à l'aide d'une source ionique linéaire, qui offre des conditions de plasma qui facilitent l'élimination sélective des salissures, qui garantissent une pulvérisation très limitée, voire nulle de la surface du substrat, qui permettent une désorption de l'eau ou des tensio-actifs adsorbés et qui limite de manière très significative la contamination du substrat du fait de l'érosion de la cathode de la source ionique et/ou par la re-déposition sur l'équipement des matières pulvérisées.

A cet effet, le procédé de nettoyage sous vide d'un substrat en continu, selon l'invention, se caractérise en ce que :

- on choisit une espèce à faible rendement de pulvérisation et chimiquement active à l'égard des salissures,
- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire, un plasma à partir d'un mélange gazeux comprenant majoritairement l'espèce à faible rendement de pulvérisation, notamment à base d'oxygène,
- on soumet au moins une portion de surface dudit substrat éventuellement associé à une couche, audit plasma afin que ladite espèce ionisée élimine au moins partiellement par réaction chimique les salissures éventuellement adsorbées ou situées au niveau de ladite portion de surface.

Grâce à ces dispositions, il est possible de nettoyer une portion de surface d'un substrat dans une installation de dépôt de couches minces, cette installation étant de taille industrielle et fonctionnant sous vide.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

6

- le procédé de nettoyage est suivi, sans rupture de vide, par au moins une phase de dépôt d'au moins une couche mince au niveau de ladite portion de surface dudit substrat, cette phase de dépôt étant réalisée par un procédé de dépôt sous vide,
- 5 - le procédé de dépôt consiste en un procédé de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ,
- le procédé de dépôt sous vide consiste en un procédé à base de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- on procède à une mise en mouvement relatif entre la source ionique et
10 le substrat,
- on positionne la source ionique linéaire par rapport à la portion de surface du substrat de telle sorte que le rendement moyen de pulvérisation de l'espèce ionisée ne permette pas la pulvérisation de ladite portion de surface,
- 15 - on positionne la source ionique linéaire au sein d'une installation ayant une taille industrielle.
- la source ionique linéaire génère un faisceau collimaté d'ions d'énergie comprise entre 0,5 et 2,5 keV, préférentiellement comprise entre 1 et 2 keV, notamment voisine de 1,5 keV,
- 20 - le procédé de nettoyage est mis en œuvre au sein d'au moins une enceinte destinée au dépôt de couches minces par pulvérisation sous vide, au niveau d'une chambre de pompage, ou en lieu et place d'une cathode, ou d'une chambre intermédiaire située entre ces dernières, ou encore au sein d'un des sas d'introduction des substrats,
- 25 - on nettoie à l'aide d'au moins ladite source ionique linéaire simultanément ou successivement deux portions de surface différentes d'un substrat.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci concerne également des substrats, notamment verriers, dont au moins une portion de surface a été
30 nettoyée par le procédé précédemment décrit, cette portion de surface étant recouverte d'un empilement de couches de différentes fonctionnalités (contrôle solaire, bas-émissifs, blindage électromagnétique, chauffant, hydrophobe, hydrophile, photocatalytique), couches modifiant le niveau de réflexion dans le

visible (couches anti-reflet, miroir) ou incorporant un système actif (électrochromes, électroluminescentes photovoltaïques).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante, donnée à titre d'exemple non limitatif. On donne ci-après une figure unique qui illustre l'efficacité pour l'ablation des traces de ventouses.

-la figure unique illustre un échantillon test montrant l'efficacité d'un traitement par un faisceau d'ions sur une trace de ventouse.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé objet de l'invention, celui-ci consiste à insérer au sein d'une ligne, de taille industrielle, pour le dépôt de couches minces sur un substrat, par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, et notamment réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, au moins une source ionique linéaire.

Le dépôt des couches minces peut être également effectué par un procédé à base de CVD (Chemical Vapor Deposition) ou de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui est bien connu de l'homme du métier, dont un exemple de mise en œuvre est illustré par le document EP0149408.

Au sens de l'invention, on entend par taille industrielle, une ligne de production dont la taille est adaptée d'une part, pour fonctionner de manière continue et d'autre part, pour traiter des substrats dont l'une des dimensions caractéristiques, par exemple la largeur perpendiculaire au sens de circulation du substrat, est d'au moins 1, 5 m.

Le montage de la source ionique linéaire peut être réalisée soit en lieu d'une cathode, soit au niveau d'un sas de liaison entre deux chambres de dépôt, soit en début de ligne, soit au niveau du dernier sas d'entrée, soit plus généralement au niveau d'une enceinte appartenant à une ligne de dépôt, qui est soumise à un vide de type secondaire (par exemple de l'ordre de donner une valeur 1.10^{-5} mbar).

Il est possible d'intégrer plusieurs sources au sein d'une ligne de production, les sources pouvant opérer sur la même face d'un substrat ou sur chacune des faces d'un substrat (ligne de sputtering up and down par exemple), de manière simultanée ou consécutive.

On utilise au moins une source ionique linéaire dont le principe de fonctionnement est le suivant :

La source ionique linéaire comporte très schématiquement une anode, une cathode, un dispositif magnétique, une source d'introduction de gaz. Des exemples de ce type de source sont décrits dans notamment dans RU2030807, US6002208, ou WO02/093987. L'anode est portée à un potentiel positif par une alimentation continue, la différence de potentiel entre l'anode et la cathode, provoque l'ionisation d'un gaz injecté à proximité.

Le plasma de gaz est alors soumis à un champ magnétique (généré par des aimants permanents ou non permanents), ce qui permet d'accélérer et de focaliser le faisceau d'ions.

Les ions sont donc collimatés et accélérés vers l'extérieur de la source, et leur intensité est notamment fonction de la géométrie de la source, du débit gazeux, de leur nature, et de la tension appliquée à l'anode.

On donne ci-après diverses valeurs de libre parcours moyen, en cm, pour différentes pressions et nature de gaz.

15

Gaz	Pression			
	0,5 mtorr	1,0 mtorr	2,5 mtorr	5,0 mtorr
H ₂	17,3	8,7	3,5	1,7
He	26,2	13,1	5,2	2,6
Ne _{3%}	19,1	9,6	3,8	_{3%} 1,9
N ₂	8,9	4,5	1,8	0,9
O ₂	9,7	4,9	1,9	1,0
Ar	9,7	4,9	1,9	1,0
Kr	7,3	3,7	1,5	0,7
Xe	5,4	2,7	1,1	0,5
H ₂ O	10,2	5,1	2,0	1,0
CO	9,0	4,5	1,8	0,9
CO ₂	6,0	3,0	1,2	0,6
NH ₃	6,4	3,2	1,3	0,6

En l'espèce selon le procédé objet de l'invention, la source ionique linéaire fonctionne en mode collimaté, avec un mélange de gaz comportant majoritairement de l'oxygène, et un gaz noble de masse atomique inférieure à 25, comme par exemple aussi le néon, l'hélium en tant que composant minoritaire.

20

A titre d'exemple non limitatif, l'oxygène est introduit avec un débit de 150 sccm, sous une tension entre les électrodes de 3 kV et une intensité électrique de 1,8 A d'où une puissance consommée de 5400 W. (ces données sont relatives à une source de 1 m de long).

- 5 L'avantage procuré par le mélange de gaz comportant de l'oxygène consiste dans le fait que l'oxygène constitue une espèce à faible rendement de pulvérisation par rapport par exemple à l'argon qui est au contraire une espèce à fort rendement de pulvérisation.

10 Au sens de l'invention, une espèce est dite à fort rendement de pulvérisation lorsque du fait de sa masse, de sa section efficace de choc importante et de son énergie consécutive à son accélération, cette espèce dispose d'une énergie suffisante pour ôter de la matière en surface du substrat sous l'effet de sa collision avec le substrat.

Cette source est positionnée, au niveau de l'enceinte et dans les
15 conditions évoquées précédemment, de telle sorte que le plasma collimaté d'espèces à faible rendement de pulvérisation atteigne au moins une portion de surface du substrat en mouvement dans l'enceinte de traitement. Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention résidant dans l'utilisation d'un mélange de gaz introduit dans la source et comportant majoritairement de
20x l'oxygène consistant dans la formation, lors de l'ionisation du gaz, des espèces O^+ , puis O^- qui possèdent un très fort pouvoir oxydant des salissures.

Le procédé de nettoyage selon l'invention favorise donc un processus de nettoyage chimique plutôt qu'un processus de nettoyage par action mécanique (pulvérisation), ce qui est le cas pour les procédés connus de l'art antérieur
25 mettant en œuvre des sources ioniques linéaires, qui utilisent un plasma à base d'espèces à fort rendement de pulvérisation (comme l'argon).

On peut donc sur une portion de surface d'un substrat située sur l'une des faces du substrat ou sur les deux faces d'un même substrat (si on dispose de plusieurs sources ioniques)

- 30
- oxyder des salissures au moins partiellement organiques,
 - désorber des espèces volatiles (eau, tensio-actifs, hydrocarbures),
 - pulvériser des résidus de faible énergie de sublimation et laisser intacte la surface du substrat.

Le substrat ainsi traité se présente sous la forme de plaque de verre, éventuellement bombé, et possède des dimensions « industrielles ». Au sens de l'invention, on entend par industrielle, les dimensions caractéristiques d'une plaque de verre communément appelées PLF (Pleine Largeur Float) ou DLF (Demi Largeur Float), soit respectivement supérieure à 3 m de large, supérieure à 2 m de large.

Le substrat, notamment en verre, n'étant pas ou très peu pulvérisé, il n'y a pas de pulvérisation du SiO_2 , il ne peut donc y avoir contamination par cette espèce de l'environnement. Il n'y a pas enrichissement en alcalino-terreux, la composition du substrat en surface n'est pas modifiée, par contre ce procédé de nettoyage réalise une activation chimique de la portion de surface du substrat (elle la rend hydrophile).

De même, l'énergie des espèces à faible rendement de pulvérisation est insuffisante pour éroder la cathode de la source ionique et notamment ses parties formant bâti en fer, l'action oxydante des espèces O^+ sur les molécules de fer va conduire à la formation d'oxydes de fer qui sont également connus pour être difficilement pulvérisables. Par conséquent, la contamination par le matériau de la cathode est très limitée, ce qui a deux avantages : elle évite l'apparition de défauts sur les couches déposées sur le substrat contaminé et diminue la fréquence de remplacement de cette cathode.

Un exemple de traitement d'une salissure organique est l'élimination par la source ionique d'une partie de la couche d'acide stéarique déposée sur un échantillon de verre lors du test normalisé appliqué aux vitrages autonettoyants (effet photocatalytique).

Cette couche est analysée par spectrométrie infrarouge (intégration de signaux de la fonction acide entre 2800 et 2980 cm^{-1}), avant et après exposition au faisceau d'ions. Un échantillon de référence est introduit concomitamment dans l'enceinte pour quantifier le phénomène d'évaporation lors du traitement.

Les résultats obtenus dans les mêmes conditions de puissance avec deux gaz différents introduits dans la source ionique sont présentés : d'une part l'argon, gaz à fort rendement de pulvérisation, d'autre part l'oxygène, gaz à faible rendement de pulvérisation.

Les caractéristiques du plasma de la source et la géométrie du système sont similaires dans les deux cas : pression 2 mtorr environ, tension aux bornes de la source 3 kV, intensité environ 0,25A.

5

	Intensité du signal avant traitement	Intensité du signal après traitement	Acide stéarique évaporé	Acide stéarique ôté par la source ionique
Échantillon 1 (oxygène, 1 passage, 1,2 m.min ⁻¹)	1,964	0,21606	0,5711	1,17684
Échantillon 2 (référence, passage sous vide, 1 passage, 1,2 m.min ⁻¹)	1,9794	1,4083	0,5711	
Échantillon 3 (argon, 1 passage, 1,2 m.min ⁻¹)	1,9231	0,2182	0,656	1,0489
Échantillon 4 (référence, passage sous vide, 1 passage, 1,2 m.min ⁻¹)	1,9268	1,2708	0,656	

10

Il apparaît donc que le traitement par l'oxygène permet d'obtenir une plus grande efficacité que le traitement par l'argon dans l'élimination des salissures organiques telles que modélisées par un acide gras, et ce malgré le rendement de pulvérisation plus faible de ce premier gaz.

15 L'élimination de diverses autres salissures a pu être effectuée grâce à un faisceau collimaté d'ions oxygène : en particulier, l'élimination de traces de ruban adhésif, de traces d'eau résiduelle dues à un mauvais séchage après la machine à laver, de traces de ventouses, des traces de doigt. (on pourra se reporter à la figure unique).

20 Ce dernier type de traces est dû à la manipulation des feuilles de verre de taille industrielle grâce à des ventouses préhensiles, qui peuvent laisser des résidus élastomères ou d'autres marques sur la surface du verre.

Les substrats ainsi nettoyés peuvent poursuivre, sans rupture du vide, (c'est à dire que les substrats demeurent au sein de l'installation de dépôt sous vide) leur cheminement à l'intérieur d'une enceinte adaptée pour le dépôt de

25

couches minces par des procédés connus de diverses technologies « PECVD », « CVD » (Chemical Vapor Deposition), pulvérisation magnétron, ou encore du type « Ion Plating », « Ion Beam Sputtering », « Dual Ion Beam Sputtering ».

Des substrats, préférentiellement transparents, plats ou bombés, en verre
5 ou en matière plastique (PMMA, PC...), peuvent être revêtus au sein d'une installation de dépôt sous vide telle que précédemment mentionnée d'au moins un empilement de couches minces conférant audit substrat des fonctionnalités.

Ces substrats ainsi revêtus forment des vitrages destinés à des applications relevant de l'industrie automobile notamment un toit-automobile, un vitrage
10 latéral, un pare-brise, une lunette arrière, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier.

15 Ainsi, selon un premier mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type « isolation thermique renforcée » ou Low E (bas émissif). Ce revêtement est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir une première couche à base d'oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain ou l'oxyde de titane,
20 d'oxyde de zinc (selon une épaisseur comprise entre 10 et 30 nm), une couche d'oxyde métallique ou semi-conducteur notamment à base d'oxyde de zinc ou d'oxyde de titane, déposée sur la première couche (selon une épaisseur comprise entre 5 et 15 nm), une couche d'argent (selon une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm), une couche métallique choisie notamment parmi le nickel
25 chrome, le titane, le niobium, le zirconium, ladite couche métallique étant éventuellement nitrurée (selon une épaisseur inférieure à 5nm) déposée sur la couche d'argent et au moins une couche supérieure (selon une épaisseur comprise entre 5 et 40 nm) comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc
30 déposée sur cette couche métallique, cette couche supérieure (éventuellement constituée d'une pluralité de couches) étant éventuellement d'une couche de protection dite « overcoat »

A titre d'exemple de substrat revêtu d'un empilement Low E, on donne ci-après : substrat/SnO₂/ZnO/Ag/NiCr/SnO₂

Ainsi, selon un deuxième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type « isolation thermique renforcée » ou Low E, ou de contrôle solaire, adapté pour subir des traitements thermiques (de type trempe), ou des revêtements conçus pour des applications spécifiques à l'automobile (également adapté pour subir des traitements thermiques).

Ce revêtement est constitué d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, à base notamment d'argent (selon une épaisseur comprise entre 5 et 15 nm), et de ($n + 1$) revêtements B avec $n \geq 1$, lesdits revêtements B comportant une ou une superposition de couches en matériau diélectrique à base notamment de nitrure de silicium (selon une épaisseur comprise entre 5 et 80 nm), ou d'un mélange de silicium et d'aluminium, ou d'oxynitrure de silicium, ou d'oxyde de zinc (selon une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm), de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B, l'empilement comprenant également des couches absorbantes dans le visible C, notamment à base de titane, de nickel chrome, de zirconium, éventuellement nitrurées, situées au dessus et/ou en dessous de la couche fonctionnelle.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

Substrat/ Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4

Substrat/ Si_3N_4 / ZnO / Ti / Ag / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4

Ainsi, selon un troisième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type contrôle solaire.

Le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de (n) couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de nature essentiellement métallique, et de ($n + 1$) « revêtements », avec $n \geq 1$, ledit empilement étant composé d'une part, d'une ou d'une pluralité de couches dont au moins une en matériau diélectrique notamment à base d'oxyde d'étain (selon une épaisseur comprise entre 20 et 80 nm), de nickel chrome (selon une épaisseur comprise entre 5 et 30 nm), et d'autre part d'au moins une couche fonctionnelle (selon une épaisseur comprise entre 5 et 30 nm) en argent, ou en

alliage métallique comportant de l'argent, la (chaque) couche fonctionnelle étant disposée entre deux couches en diélectrique.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

- 5 Substrat/SnO₂/Ag/NiCr/SnO₂
 Substrat/SnO₂/Ag/NiCr/SnO₂/Ag/NiCr/SnO₂

Ainsi, selon un quatrième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type contrôle solaire, adapté pour subir un traitement thermique (de type trempe par exemple).

- 10 Il s'agit d'un empilement de couches minces comportant au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir une première couche notamment à base de nitrure de silicium (selon une épaisseur comprise entre 20 et 60 nm), une couche en métal notamment à base de nickel chrome ou de titane (selon une épaisseur inférieure à 10 nm) déposée sur la première couche,
15 une couche fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire notamment à base d'argent (selon une épaisseur inférieure à 10 nm), une couche métallique choisie notamment parmi le titane, le niobium, le zirconium, le nickel chrome (selon une épaisseur inférieure à 10 nm) déposée sur la couche d'argent et une couche supérieure à base de nitrure
20 de silicium (selon une épaisseur comprise entre 2 et 60 nm), déposée sur cette couche métallique.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après : Substrat/Si₃N₄/NiCr/Ag/Ti/Si₃N₄

- 25 Ainsi, selon un cinquième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type contrôle solaire, différent de celui explicité au troisième mode de réalisation.

- 30 En variante, on peut également utiliser le procédé de nettoyage objet de l'invention pour ôter l'eau résiduelle qui serait susceptible d'être adsorbée au niveau des couches. Dans ce cas, la source ionique linéaire servant au nettoyage de l'empilement de couches n'est pas située en tête de ligne, mais entre deux positions de cathode de la ligne magnétron. Dans ce cas, c'est une portion de surface dudit substrat associé à au moins une couche qui est soumise à la source ionique linéaire.

Ainsi, on pourra utiliser la source ionique dans l'exemple d'empilement suivant après dépôt du Si_3N_4 ou du ZnO

Substrat/ Si_3N_4 / ZnO / Ti / Ag / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4

5 Ou par exemple dans le cas de l'empilement suivant après dépôt du SnO_2 ou du ZnO

Substrat/ SnO_2 / ZnO / Ag / NiCr / SnO_2

Il s'agit d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement solaire, comprenant au moins une couche fonctionnelle (selon une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm) à base d'un métal partiellement ou entièrement
10 nitruré, ledit métal appartenant au groupe du niobium, du tantale, du zirconium, ladite couche fonctionnelle étant surmontée d'au moins une surcouche (selon une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm) à base de nitrure ou d'oxynitrure d'aluminium, de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, ou d'un mélange
15 entre ledit substrat et ladite couche fonctionnelle au moins une sous-couche (selon une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm) en matériau diélectrique transparent, notamment choisie parmi le nitrure de silicium et/ou d'aluminium, l'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium et l'oxyde de silicium.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne
20 ci-après :

Substrat/ Si_3N_4 / Nb / Si_3N_4

Substrat/ Si_3N_4 / NbN / Si_3N_4

Ainsi, selon un sixième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement à fonctionnalité anti-reflet.

25 Il s'agit d'un substrat comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, fait d'un empilement de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, la première couche à haut indice et/ou la troisième couche à haut indice étant à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde
30 de titane, l'oxyde de zirconium, éventuellement dopés pour améliorer leurs propriétés optiques, de résistance mécanique et/ou chimique, ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium ou à base d'oxydes mixtes étain/zinc/antimoine ou à base d'oxyde mixte silicium/titane, titane/zinc ou de nitrure mixte choisi parmi le nitrure de

silicium et le nitrure de zirconium, toutes ces couches étant éventuellement dopées pour améliorer leur propriétés optiques, de résistance mécanique et/ou chimique, et la seconde couche à bas indice et/ou la quatrième couche à bas indice étant à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium, les première et deuxième couches ayant des épaisseurs comprises entre 5 et 50 nm, les troisième et quatrième couches ayant des épaisseurs comprises entre 10 et 150 nm.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$

Substrat/ $\text{Sn}_2\text{Zn}_8\text{SbO}_{12}/\text{SiO}_2/\text{Sn}_2\text{Zn}_8\text{SbO}_{12}/\text{SiO}_2$

Ainsi, selon un septième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement à fonctionnalité électrochrome.

Cet empilement actif est déposé entre une couche conductrice supérieure à base d'ITO de 100 à 300 nm et une couche conductrice inférieure.

L'empilement actif, par exemple, se décompose de la façon suivante :

- une couche de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium hydraté de 40 à 100 nm, (elle peut être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté de 40 à 300 nm), alliée ou non à d'autres métaux,
- une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm,
- une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène hydraté de 370 nm.

Selon encore d'autres modes de réalisation, le substrat comporte sur au moins une de ses faces un dispositif électrochimique, notamment un système électrocommandable du type vitrage et à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, d'un dispositif photovoltaïque ou au sein d'un dispositif électroluminescent.

Ensuite, certains de ces substrats sont aptes à subir un traitement thermique (bombage, trempage, recuit) et sont destinés à être utilisés dans l'industrie automobile, notamment comme un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou un vitrage simple ou double destiné

17

au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, un vitrage de protection d'objet du type tableau, un écran anti-éblouissement d'ordinateur, un mobilier verrier ou comme tout substrat verrier, notamment transparent, d'une

5 manière générale.

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé de nettoyage sous vide d'un substrat en continu, caractérisé en ce que :
- 5 - on choisit une espèce à faible rendement de pulvérisation et chimiquement active à l'égard des salissures,
- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire, un plasma à partir d'un mélange gazeux comprenant majoritairement l'espèce à faible rendement de pulvérisation, notamment à base d'oxygène,
- 10 - on soumet au moins une portion de surface, dudit substrat éventuellement associé à une couche, audit plasma afin que ladite espèce ionisée élimine au moins partiellement par réaction chimique les salissures éventuellement adsorbées ou situées au niveau de ladite portion de surface.
- 15 2- Procédé de nettoyage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est suivi, sans rupture de vide, par au moins une phase de dépôt d'au moins une couche mince au niveau de ladite portion de surface dudit substrat, cette phase de dépôt étant réalisée par un procédé de dépôt sous vide.
- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le procédé de
- 20 dépôt consiste en un procédé de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique.
- 4- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le procédé de dépôt sous vide consiste en un procédé à base de CVD .
- 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en qu'on
- 25 procède à une mise en mouvement relatif entre la source ionique et le substrat.
- 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on positionne la source ionique linéaire par rapport à la portion de surface du substrat de telle sorte que le rendement moyen de pulvérisation de l'espèce ionisée ne permette pas la pulvérisation de ladite portion de surface.
- 30 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on positionne la source ionique linéaire au sein d'une installation ayant une taille industrielle.
- 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la source ionique linéaire génère un faisceau collimaté d'ions d'énergie comprise

entre 0,5 et 2,5 keV, préférentiellement comprise entre 1 et 2 keV, notamment voisine de 1,5 keV.

9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 5 à 8 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au sein d'au moins une enceinte destinée au dépôt de couches minces par pulvérisation sous vide, au niveau d'une chambre de pompage, ou en lieu et place d'une cathode, ou d'une chambre intermédiaire située entre ces dernières ou encore au sein d'un sas d'introduction des substrats.

10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on nettoie à l'aide d'au moins ladite source ionique linéaire simultanément ou successivement deux portions de surface différentes d'un substrat.

11- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est pourvu d'un revêtement de couches multiples avec une forte réflexion pour le rayonnement thermique dont le revêtement est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir :

- une première couche à base d'oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc,
- une couche d'oxyde métallique ou semi conducteur notamment à base d'oxyde de zinc déposée sur la première couche,
- une couche d'argent,
- une couche métallique choisie notamment parmi le nickel chrome, le titane, le niobium, le zirconium, déposée sur la couche d'argent et
- une couche supérieure comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, ou l'oxyde de titane déposée sur cette couche métallique

12- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, à base notamment d'argent s, et de (n + 1) revêtements B avec $n \geq 1$, lesdits revêtements B comportant une ou une superposition de couches en matériau diélectrique à base notamment de nitrure de silicium, ou

d'un mélange de silicium et d'aluminium, ou d'oxynitride de silicium, ou d'oxyde de zinc, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B, l'empilement comprenant également des couches absorbantes dans le visible C, notamment à base de titane, de nickel chrome, de zirconium, éventuellement nitrurées, situées au dessus et/ou en dessous de la couche fonctionnelle.

13- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de (n) couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de nature essentiellement métallique, et de (n + 1) « revêtements », avec $n \geq 1$, ledit empilement étant composé d'une part, d'une ou d'une pluralité de couches dont au moins une en matériau diélectrique notamment à base d'oxyde d'étain, de nickel chrome, et d'autre part d'au moins une couche fonctionnelle en argent, ou en alliage métallique comportant de l'argent, la (chaque) couche fonctionnelle étant disposée entre deux couches en diélectrique.

14- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte un empilement de couches minces comportant au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir :

- une première couche notamment à base de nitrure de silicium,
- une couche en matériau diélectrique notamment à base de nickel chrome ou de titane déposée sur la première couche,
- une couche fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire notamment à base d'argent,
- une couche métallique choisie notamment parmi le nickel chrome, le titane, le niobium, le zirconium, sur la couche d'argent
- et une couche supérieure à base de nitrure de silicium déposée sur cette couche métallique.

15- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, muni d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement solaire, caractérisé en ce que ledit empilement comprend au moins une couche fonctionnelle à base d'un métal partiellement ou

entièrement nitruré, ledit métal appartenant au groupe du niobium, du tantale, du zirconium, ladite couche fonctionnelle étant surmontée d'au moins une surcouche à base de nitrure ou d'oxynitrure d'aluminium, de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, ou d'un mélange d'au moins deux de ces composés, ledit
5 empilement comprenant également entre ledit substrat et ladite couche fonctionnelle au moins une sous-couche en matériau diélectrique transparent, notamment choisie parmi le nitrure de silicium et/ou d'aluminium, l'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium et l'oxyde de silicium.

16- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 10, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, fait d'un empilement de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que la première couche à haut indice et/ou la troisième couche à haut indice sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc,
15 l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium ou à base d'oxydes mixtes étain/zinc/antimoine ou à base d'oxyde mixte silicium/titane, titane/zinc ou à base de nitrure mixte choisi parmi le nitrure de silicium et le nitrure de zirconium et la seconde couche à bas indice et/ou la quatrième couche à bas
20 indice sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

17- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une
quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat comporte sur au moins une de ses faces un dispositif électrochimique,
25 notamment un système électrocommandable du type vitrage et à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, d'un dispositif photovoltaïque ou au sein d'un dispositif électroluminescent.

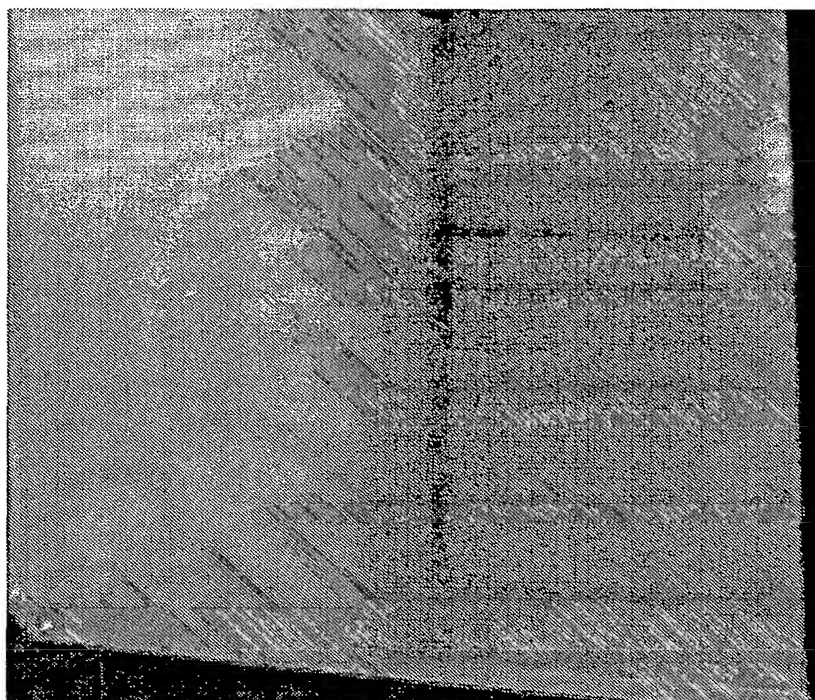
18- Substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un substrat destiné à l'industrie automobile,
30 notamment un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection

d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier.

19-Substrat selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il est bombé.

1 / 1

Figure unique



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatl Application No
PCT/FR2005/050036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C C23C B08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 135 775 A (FOLLER MICHAEL ET AL) 4 August 1992 (1992-08-04) abstract column 2, line 14 - line 27 column 2, line 51 - column 3, line 16 -----	1-10
X	DE 39 23 685 A (RHEYDT KABELWERK AG) 24 January 1991 (1991-01-24)	1,6-8,10
Y	the whole document -----	2-5,9
Y	FR 2 836 157 A (USINOR) 22 August 2003 (2003-08-22) abstract page 1, line 17 - line 20 page 4, line 4 - line 13 page 10; table -----	2-5,9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2005

Date of mailing of the international search report

06/07/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/FR2005/050036

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/064198 A1 (VEERASAMY VIJAYEN S ET AL) 3 April 2003 (2003-04-03) abstract paragraph '0043! page 6; table 1 -----	11-19
X	WO 01/82355 A (TOKYO ELECTRON LTD ; LIU LIANJUN (US)) 1 November 2001 (2001-11-01) abstract -----	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198201 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1982-00900E XP002297616 & JP 56 155526 A (YAMAZAKI S) 1 December 1981 (1981-12-01) abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In nation on patent family members

Internati

Application No

PCT/FR2005/050036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5135775	A	04-08-1992	DE 4034842 A1	07-05-1992
			CA 2054437 A1	03-05-1992
			EP 0483839 A1	06-05-1992
			PT 99399 A	30-11-1993
DE 3923685	A	24-01-1991	DE 3923685 A1	24-01-1991
FR 2836157	A	22-08-2003	FR 2836157 A1	22-08-2003
			AU 2003238140 A1	29-09-2003
			BR 0307889 A	28-12-2004
			CA 2476184 A1	25-09-2003
			EP 1476588 A1	17-11-2004
			WO 03078692 A1	25-09-2003
US 2003064198	A1	03-04-2003	US 2003113551 A1	19-06-2003
			US 2002155294 A1	24-10-2002
			US 2002009593 A1	24-01-2002
			US 6338901 B1	15-01-2002
			US 6261693 B1	17-07-2001
			US 2002081378 A1	27-06-2002
			US 6368664 B1	09-04-2002
			US 6277480 B1	21-08-2001
			US 6280834 B1	28-08-2001
			AU 2002357244 A1	30-06-2003
			CA 2466900 A1	26-06-2003
			EP 1467860 A1	20-10-2004
			WO 03051627 A1	26-06-2003
			US 2004126584 A1	01-07-2004
			AU 1604301 A	30-05-2001
			BR 0015667 A	23-07-2002
			CA 2390256 A1	25-05-2001
			EP 1248747 A2	16-10-2002
			JP 2003514746 T	22-04-2003
			WO 0136342 A2	25-05-2001
			US 2002192371 A1	19-12-2002
			US 2003021997 A1	30-01-2003
			US 6273488 B1	14-08-2001
			US 6284377 B1	04-09-2001
			US 6335086 B1	01-01-2002
			US 6312808 B1	06-11-2001
			US 6447891 B1	10-09-2002
			US 6461731 B1	08-10-2002
			US 6475573 B1	05-11-2002
			US 2001035662 A1	01-11-2001
			US 2001028956 A1	11-10-2001
			US 2001053412 A1	20-12-2001
			US 2001044030 A1	22-11-2001
			US 2001051273 A1	13-12-2001
			US 2002001718 A1	03-01-2002
			US 2002028289 A1	07-03-2002
			AT 236860 T	15-04-2003
			AU 4811300 A	17-11-2000
			BR 0008391 A	29-01-2002
			CA 2368471 A1	09-11-2000
			CZ 20013760 A3	15-05-2002
			DE 60002060 D1	15-05-2003
			DE 60002060 T2	06-11-2003
			EP 1177156 A1	06-02-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internationall Application No

PCT/FR2005/050036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003064198	A1	EP 1338576 A1	27-08-2003
		ES 2193079 T3	01-11-2003
		HU 0200949 A2	29-07-2002
		JP 2002543035 T	17-12-2002
		PL 356132 A1	14-06-2004
		WO 0066506 A1	09-11-2000
WO 0182355	A 01-11-2001	AU 5911901 A	07-11-2001
		CN 1423833 A	11-06-2003
		JP 2003535458 T	25-11-2003
		TW 492060 B	21-06-2002
		WO 0182355 A2	01-11-2001
		US 2003047191 A1	13-03-2003
JP 56155526	A 01-12-1981	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2005/050036A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C23/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C C23C B08B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 135 775 A (FOLLER MICHAEL ET AL) 4 août 1992 (1992-08-04) abrégé colonne 2, ligne 14 - ligne 27 colonne 2, ligne 51 - colonne 3, ligne 16 -----	1-10
X	DE 39 23 685 A (RHEYDT KABELWERK AG) 24 janvier 1991 (1991-01-24)	1,6-8,10
Y	le document en entier -----	2-5,9
Y	FR 2 836 157 A (USINOR) 22 août 2003 (2003-08-22) abrégé page 1, ligne 17 - ligne 20 page 4, ligne 4 - ligne 13 page 10; tableau ----- -/--	2-5,9



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/07/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2005/050036

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2003/064198 A1 (VEERASAMY VIJAYEN S ET AL) 3 avril 2003 (2003-04-03) abrégé alinéa '0043! page 6; tableau 1 -----	11-19
X	WO 01/82355 A (TOKYO ELECTRON LTD ; LIU LIANJUN (US)) 1 novembre 2001 (2001-11-01) abrégé -----	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198201 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1982-00900E XP002297616 & JP 56 155526 A (YAMAZAKI S) 1 décembre 1981 (1981-12-01) abrégé -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux n bres de familles de brevets

Demand rnative No
PCT/FR2005/050036

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5135775	A	04-08-1992	DE 4034842 A1	07-05-1992
			CA 2054437 A1	03-05-1992
			EP 0483839 A1	06-05-1992
			PT 99399 A	30-11-1993
DE 3923685	A	24-01-1991	DE 3923685 A1	24-01-1991
FR 2836157	A	22-08-2003	FR 2836157 A1	22-08-2003
			AU 2003238140 A1	29-09-2003
			BR 0307889 A	28-12-2004
			CA 2476184 A1	25-09-2003
			EP 1476588 A1	17-11-2004
			WO 03078692 A1	25-09-2003
US 2003064198	A1	03-04-2003	US 2003113551 A1	19-06-2003
			US 2002155294 A1	24-10-2002
			US 2002009593 A1	24-01-2002
			US 6338901 B1	15-01-2002
			US 6261693 B1	17-07-2001
			US 2002081378 A1	27-06-2002
			US 6368664 B1	09-04-2002
			US 6277480 B1	21-08-2001
			US 6280834 B1	28-08-2001
			AU 2002357244 A1	30-06-2003
			CA 2466900 A1	26-06-2003
			EP 1467860 A1	20-10-2004
			WO 03051627 A1	26-06-2003
			US 2004126584 A1	01-07-2004
			AU 1604301 A	30-05-2001
			BR 0015667 A	23-07-2002
			CA 2390256 A1	25-05-2001
			EP 1248747 A2	16-10-2002
			JP 2003514746 T	22-04-2003
			WO 0136342 A2	25-05-2001
			US 2002192371 A1	19-12-2002
			US 2003021997 A1	30-01-2003
			US 6273488 B1	14-08-2001
			US 6284377 B1	04-09-2001
			US 6335086 B1	01-01-2002
			US 6312808 B1	06-11-2001
			US 6447891 B1	10-09-2002
			US 6461731 B1	08-10-2002
			US 6475573 B1	05-11-2002
			US 2001035662 A1	01-11-2001
			US 2001028956 A1	11-10-2001
			US 2001053412 A1	20-12-2001
			US 2001044030 A1	22-11-2001
			US 2001051273 A1	13-12-2001
			US 2002001718 A1	03-01-2002
			US 2002028289 A1	07-03-2002
			AT 236860 T	15-04-2003
			AU 4811300 A	17-11-2000
			BR 0008391 A	29-01-2002
			CA 2368471 A1	09-11-2000
			CZ 20013760 A3	15-05-2002
			DE 60002060 D1	15-05-2003
			DE 60002060 T2	06-11-2003
			EP 1177156 A1	06-02-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR2005/050036

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003064198 A1		EP 1338576 A1 ES 2193079 T3 HU 0200949 A2 JP 2002543035 T PL 356132 A1 WO 0066506 A1	27-08-2003 01-11-2003 29-07-2002 17-12-2002 14-06-2004 09-11-2000
WO 0182355 A	01-11-2001	AU 5911901 A CN 1423833 A JP 2003535458 T TW 492060 B WO 0182355 A2 US 2003047191 A1	07-11-2001 11-06-2003 25-11-2003 21-06-2002 01-11-2001 13-03-2003
JP 56155526 A	01-12-1981	AUCUN	